

# Evolución temporal de la fracción cristalizada y deducción de los parámetros cinéticos en semiconductores vítreos

J. VÁZQUEZ<sup>1</sup>, C. WAGNER<sup>1</sup>, P. VILLARES<sup>2</sup> AND R. JIMÉNEZ-GARAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada

<sup>2</sup> Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apdo 40. 11510. Puerto Real (Cádiz)

Se ha desarrollado un procedimiento para determinar expresiones de la fracción cristalizada y de los parámetros cinéticos de reacciones no isotermas en sistemas sólidos que implican formación y crecimiento de núcleos. El método utiliza la ecuación de evolución temporal de la fracción cristalizada. Esta ecuación se ha integrado en condiciones no isotermas, considerando que la frecuencia de nucleación y la velocidad de crecimiento cristalino tienen una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius, obteniéndose, así, una expresión general de la fracción volumétrica cristalizada para cada valor del parámetro relacionado con la dimensionalidad del cristal. Los parámetros cinéticos se han deducido, obteniendo la máxima velocidad de cristalización y teniendo en cuenta que, en los procesos no isotermos, la constante de velocidad de reacción es función del tiempo a través de su dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius. Finalmente, las expresiones teóricas de los parámetros cinéticos se han aplicado a los datos experimentales de un conjunto de aleaciones vítreas citadas en la literatura, obteniéndose valores medios que concuerdan muy satisfactoriamente con los datos bibliográficos. Este hecho pone de manifiesto la rigurosidad del método teórico desarrollado.

*Palabras clave:* Aleación vítrea, proceso no isoterma, frecuencia de nucleación y velocidad de crecimiento cristalino, velocidad de calentamiento, parámetros cinéticos.

## Evolution with time of the volume fraction crystallized and deduction of kinetic parameters for glassy semiconductors

A procedure has been developed for determining expressions for the volume fraction crystallized and for the kinetic parameters at non-isothermal reactions in solid systems involving formation and growth of nuclei. The method makes use of the evolution equation with time of the volume fraction crystallized. This equation has been integrated under non-isothermal conditions and assuming an Arrhenian temperature dependence of the nucleation frequency and of the crystal growth rate, thus obtaining a general expression for the volume fraction crystallized for each value of the related parameter with the dimensionality of the crystal. The kinetic parameters have been deduced, obtaining the maximum crystallization rate, bearing in mind the fact that, in the non-isothermal processes, the reaction rate constant is a time function through its Arrhenian temperature dependence. Finally, the theoretical expressions of the kinetic parameters have been applied at the experimental data corresponding to a set of glassy alloys, quoted in the literature, thus obtaining mean values that agree very satisfactorily with the published data. This fact shows the reliability of the developed theoretical method.

*Key words:* Glassy alloy, non-isothermal process, nucleation frequency and crystal growth rate, heating rate, kinetic parameters.

## 1. INTRODUCCION

En las últimas décadas se ha registrado un fuerte interés teórico y práctico por la aplicación de técnicas experimentales de análisis isotermas y no-isotermas para el estudio de las transformaciones de fase. Si bien, las técnicas isotermas de análisis son más definitivas, en la mayoría de los casos, sin embargo, las técnicas termoanalíticas no isotermas tienen varias ventajas. La rapidez con que pueden realizarse los experimentos no isotermos, los hace altamente interesantes. Muchas transformaciones de fase transcurren demasiado rápidamente para medirlas en condiciones isotermas, debido a los transitorios inherentemente asociados con el dispositivo experimental. Los procesos industriales dependen, con frecuencia, del comportamiento cinético de sistemas, que experimentan transformaciones de fase en condiciones no isotermas. Desde este punto de

vista, es muy interesante obtener medidas precisas de las cinéticas de transformaciones no isotermas.

La utilización de las técnicas termo-analíticas depende, en gran parte, del desarrollo de métodos rigurosos, que permitan analizar los datos experimentales. Con este objetivo se ha propuesto un gran número de tratamientos matemáticos para analizar los datos en experimentos de DSC y DTA. Aunque todos los tratamientos se basan en la teoría formal de la cinética de transformación, difieren grandemente en sus consideraciones; y en algunos casos conducen a resultados contradictorios. Henderson (1) sugiere, en un trabajo destacado, que muchos de los tratamientos se basan en un conocimiento incompleto de la teoría formal de la cinética de transformación.

Las experiencias descritas en la literatura (2,3) indican que la velocidad de crecimiento de los cristales en los líquidos, que forman vidrios, no está limitada por la eliminación de calor de

la superficie de separación cristal-líquido. Desde este punto de vista, los líquidos que forman vidrios pueden proporcionar sistemas únicos para apreciar la validez de los modelos teóricos usados en la descripción de procesos de crecimiento cristalino. Los mencionados líquidos proporcionan sistemas en los que la temperatura de la superficie cristal-líquido está bien definida por la temperatura del sistema, y por consiguiente, la evolución temporal de la cinética de cristalización puede medirse adecuadamente usando técnicas de análisis térmico. Debido a esto, las experiencias DSC y DTA se consideran, en la actualidad, técnicas aplicables al estudio de transformaciones de fase, que implican nucleación y crecimiento cristalino, en particular a la cinética de cristalización de líquidos que forman vidrios (4-6). Con muy pocas excepciones, el análisis de los datos obtenidos se realiza mediante la ecuación de la velocidad de transformación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

En este trabajo, partiendo de la teoría formal de la cinética de transformación, se desarrolla un método teórico para deducir expresiones de la fracción volumétrica cristalizada y de los parámetros cinéticos en experiencias DSC, usando técnicas no isotermas, aplicadas a sistemas sólidos donde se dan la formación y crecimiento de núcleos cristalinos.

## 2. DESARROLLO TEORICO

### 2.1. Dedución de la fracción volumétrica cristalizada

La base teórica para interpretar resultados de DTA y DSC la proporciona la teoría formal de la cinética de transformación, desarrollada por Johnson, Mehl y Avrami (7, 8). En su forma básica, la teoría describe la evolución con el tiempo,  $t$ , de la fracción cristalizada,  $x$ , en función de la frecuencia de nucleación por unidad de volumen,  $I_V$ , y la velocidad de crecimiento cristalino,  $u$

$$x = 1 - \exp \left[ -g \int_0^t I_V \left( \int_0^t u d\tau \right)^m dt' \right] \quad [1]$$

donde  $g$  es un factor geométrico, que depende de la forma del crecimiento cristalino y  $m$  es un entero o semientero, dependiente del mecanismo de crecimiento y de la dimensionalidad del cristal.

En el caso de una reacción de cristalización con frecuencia de nucleación y velocidad de crecimiento cristalino independientes del tiempo, la ec.[1] se integra de forma inmediata, dando

$$x = 1 - \exp \left[ -g I_V u^m \int_0^t (t-t')^m dt' \right] = 1 - \exp \left[ -g' I_V u^m t^n \right] \quad [2]$$

donde  $n=m+1$  para  $I_V \neq 0$  y  $g'$  es un nuevo factor de forma.

La ec.[2] puede considerarse un caso específico de la relación de JMA

$$x = 1 - \exp \left[ -(Kt)^n \right] \quad [3]$$

siendo  $K$  la constante de velocidad de reacción a la que, generalmente, se asigna una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius

$$K = K_0 \exp \left[ -E/RT \right] \quad [4]$$

donde  $E$  es la energía de activación, que describe el proceso global de cristalización. Esta dependencia de la constante  $K$  de

la temperatura implica que  $I_V$  y  $u$  tengan el mismo tipo de dependencia, lo que puede ser una buena aproximación en un rango limitado de temperatura, como el correspondiente a los picos de cristalización en experimentos DSC. Teniendo esto en cuenta puede escribirse  $I_V \cong I_{V0} \exp(-E_N/RT)$  y  $u \cong u_0 \exp(-E_G/RT)$ , siendo  $E_N$  y  $E_G$  las energías de activación para la nucleación y el crecimiento cristalino, respectivamente. Aunque las ecs.[3] y [4] se usan, frecuentemente, para deducir expresiones, que describan reacciones de cristalización no isotermas, resulta más riguroso integrar la ec.[1] bajo condiciones no isotermas, considerando  $I_V$  y  $u$  con dependencia de la temperatura tipo Arrhenius, como se hace en este trabajo.

Considerando una velocidad constante de calentamiento,  $\beta$ , la ec.[1] puede escribirse

$$x = 1 - \exp \left[ -g \frac{I_{V0}}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_N/RT'} I_1^m dT' \right] = 1 - \exp \left[ -g \frac{I_{V0}}{\beta} I_2 \right] \quad [5]$$

donde  $T_0$  es la temperatura inicial e  $I_1$  está definida por

$$I_1 = \frac{u_0}{\beta} \int_{T_1}^T e^{-E_G/RT'} dT' \quad [6]$$

siendo  $T_\tau$  la temperatura correspondiente al instante  $\tau$ .

Usando la sustitución  $z_\tau = E_G / RT_\tau$ , la integral  $I_1$  puede evaluarse como la diferencia de dos series y tomando el primer término de las mismas, el resultado de la ec.[6] es

$$I_1 = \frac{u_0 E_G}{\beta R} \left[ \frac{e^{-z} - e^{-z'}}{z^2 - z'^2} \right] = \frac{u_0 R}{\beta E_G} \left[ T^2 e^{-E_G/RT} - T'^2 e^{-E_G/RT'} \right] \quad [7]$$

La sustitución de esta expresión en la ec.[5] da la relación

$$I_2 = \left( \frac{u_0 R}{\beta E_G} \right)^m \sum_{s=0}^m (-1)^s \binom{m}{s} \left( T^2 e^{-E_G/RT} \right)^{m-s} \int_{T_0}^T T'^{2s} e^{-(E_N + sE_G)/RT'} dT' \quad [8]$$

donde se ha utilizado el desarrollo en serie binómico-potencial.

En la última expresión se ha hecho el cambio  $y' = (E_N + sE_G) / RT'$ , con lo que la integral se ha evaluado como la diferencia de dos series, se ha tomado únicamente el primer término de éstas y se ha considerado  $T_0 \ll T$  y, por consiguiente,  $y_0 \gg y$ , con lo que la integral de la ec. [8] se transforma en  $[RT^{2s+2} / (E_N + sE_G)] e^{-(E_N + sE_G)/RT}$  y la fracción cristalizada en un proceso no-isotermo puede escribirse

$$x = 1 - \exp \left[ -g I_{V0} \left( \frac{u_0}{E_G} \right)^m \left( \frac{RT^2}{\beta} \right)^{m+1} e^{-(E_N + mE_G)/RT} \sum_{s=0}^m (-1)^s \binom{m}{s} (E_N + sE_G)^{-1} \right] \quad [9]$$

que como puede verse, es una expresión general para todo valor del parámetro  $m$ , que, como es bien conocido, depende del mecanismo de crecimiento cristalino.

La ec. [9] permite evaluar la fracción cristalizada en reacciones no isotermas con mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino muy diferentes. Este hecho es muy útil para analizar los parámetros cinéticos de cristalización en aleaciones estudiadas usando calorimetría de barrido diferencial, con técnicas de calentamiento continuo.

### 2.2. Cálculo de parámetros cinéticos

Los métodos analíticos usuales, propuestos en la literatura para analizar la cinética de cristalización, consideran que la constante de velocidad de reacción puede definirse mediante una

dependencia de la temperatura tipo Arrhenius. De acuerdo con esta hipótesis la fracción cristalizada, ec.[9], puede escribirse

$$x = 1 - \exp\left[-Q \left(\frac{K_V T^2}{\beta}\right)^n\right] \quad [10]$$

introduciendo el parámetro

$$Q = gR \left(\frac{R}{E_G}\right)^m \sum_{s=0}^m (-1)^s \binom{m}{s} (E_N + sE_G)^{-1}$$

y definiendo una constante de velocidad de reacción

$$K_V = (I_{V0} u_0)^{1/m+1} e^{-(E_N + mE_G)/(m+1)RT} = (I_{V0} u_0)^{1/n} e^{-E/RT}$$

donde  $E$  es la energía de activación y  $n$  es el orden de la reacción o exponente cinético.

La representación gráfica de la ec.[10] muestra la curva sigmoideal típica de la fracción transformada en función de la temperatura en las reacciones de cristalización, como aparece frecuentemente en la literatura (9). En la Fig. 1 se representa la ec. [10] para algunos parámetros cinéticos y para crecimiento cristalino en una, dos y tres dimensiones.

A partir de la ec. [10] la velocidad de cristalización se calcula derivando dicha ecuación con respecto al tiempo, teniendo en cuenta que, en los procesos no isotermos, la constante  $K_V$  es una función del tiempo a través de la temperatura. En la citada derivada se sustituye la exponencial por su valor dado en la ec.[10], resultando

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Qn}{\beta} \left(\frac{K_V T^2}{\beta}\right)^m (1-x) \left[T^2 \frac{dK_V}{dt} + 2\beta K_V T\right] \quad [11]$$

La máxima velocidad de cristalización se obtiene haciendo  $d^2x/dt^2 = 0$  con lo que resulta la expresión

$$Q \left(\frac{T_p^2 (K_V)_p}{\beta}\right)^n = 1 - \frac{2}{n} \left(1 + \frac{E}{RT_p}\right) \left(2 + \frac{E}{RT_p}\right)^{-2} \quad [12]$$

que relaciona los parámetros cinéticos  $E$  y  $n$  con los valores (denotados con el subíndice  $p$ ) de magnitudes, que pueden determinarse experimentalmente, correspondientes a la máxima velocidad de cristalización.

Relacionando la última expresión con la ec. [10] se puede escribir el orden de reacción,  $n = 2(1+z_p)/(1-y_p)(2+z_p)^2$  con  $y_p = -\ln(1-x_p)$  y  $z_p = E/RT_p$ . La fracción se desarrolla en serie por división, obteniéndose

$$n = \frac{2}{1-y_p} \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\alpha+1} (\alpha+1) 2^{\alpha-2}}{z_p^\alpha}$$

y considerando que  $z_p \geq 25$ , como es habitual en la literatura, se puede tomar sólo el primer término de la serie, resultando

$$n = 2RT_p / (1-y_p)E \quad [13]$$

Por otra parte la máxima velocidad de cristalización se obtiene sustituyendo la ec.[10] en la ec.[11], dando la relación

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_p = n\beta T_p^{-1} y_p (1-x_p) \left(2 + \frac{E}{RT_p}\right)$$

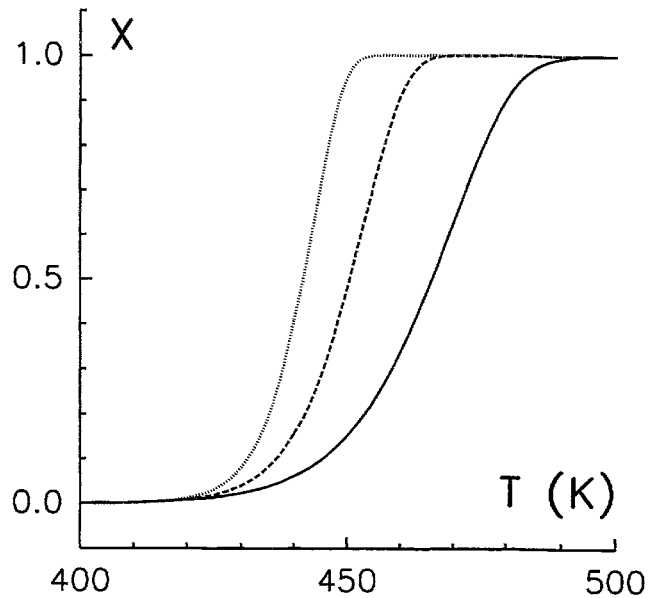


Fig. 1. Fracción cristalizada en función de la temperatura, obtenida a partir de la ec. [10], con  $I_{V0}=10^7 s^{-1}$ ,  $E_N=20 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ,  $u_0=10^5 s^{-1}$ ,  $E_G=14 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ,  $\beta=0.07 \text{ K s}^{-1}$  y para crecimiento cristalino mono(—), bi(— — —) y tridimensional (.....).

e introduciendo en ella el valor de  $n$ , dado en la ec.[13], se puede deducir la energía de activación

$$E = \frac{4\beta RT_p y_p (1-x_p)}{T_p (1-y_p) \left.\frac{dx}{dt}\right|_p - 2\beta y_p (1-x_p)}$$

como una función de la fracción cristalizada,  $x_p$ , a la máxima velocidad de cristalización.

Finalmente, el factor pre-exponencial,  $q = Q^{1/n} K_{V0}$ , de la ec.[10], que está relacionado con la probabilidad de colisiones moleculares efectivas para la formación del complejo activado, puede obtenerse a partir de la ec.[12], que también se escribe

$$y_p = \left(T_p^2 \beta^{-1} q \exp(-E/RT_p)\right)^n$$

expresión con la que, usando los valores correspondientes de  $y_p$ ,  $T_p$ ,  $E$  y  $n$  para cada velocidad de calentamiento, se pueden calcular diferentes valores del citado factor pre-exponencial.

### 3. APLICACION A ALGUNOS CASOS PRACTICOS

El modelo teórico descrito para determinar los parámetros cinéticos de reacciones de cristalización, usando técnicas no isotermas en DSC, se aplicó a un conjunto, relativamente amplio, de aleaciones vítreas, cuyas datos experimentales

$$\left(T_p, x_p, \left.\frac{dx}{dt}\right|_p\right)$$

correspondientes a la máxima velocidad de cristalización para cada velocidad de calentamiento, se recogen en la literatura. Los resultados teóricos obtenidos para los parámetros citados concuerdan con los valores correspondientes dados en la bibliografía, poniendo de manifiesto la precisión del método desarrollado. Este trabajo recoge el cálculo teórico de los pará-

TABLA I  
DATOS EXPERIMENTALES TOMADOS DE LA LITERATURA PARA TRES ALEACIONES VÍTREAS

Aleación	$\beta$ (K/min)	$T_p$ (K)	$x_p$	$10^3 \frac{dx}{dt} \Big _p$ (s <sup>-1</sup> )	$E$ (cal/mol)	$n$	Ref.
Cu <sub>0,10</sub> As <sub>0,40</sub> Se <sub>0,50</sub> (M1)	2	552	0.62680	3.21	60600	2.60	(4)
	4	559	0.62700	6.58			
	8	566	0.62715	13.39			
	16	573	0.62735	27.58			
Sn <sub>0,08</sub> As <sub>0,26</sub> Se <sub>0,66</sub> (M2)	4	596	0.61252	1.68	38600	1.15	(9)
	8	603	0.60670	2.58			
	16	618	0.60945	5.64			
	32	629	0.61150	12.18			
Sb <sub>0,18</sub> As <sub>0,34</sub> Se <sub>0,48</sub> (M3)	2	554	0.61761	1.20	44300	1.73	(10)
	4	561	0.62184	3.33			
	8	572	0.62195	6.61			
	16	581	0.62131	12.27			
	32	587	0.61834	19.15			

TABLA II  
PARÁMETROS CINÉTICOS DE CRISTALIZACIÓN PARA TRES ALEACIONES VÍTREAS, OBTENIDOS MEDIANTE EL MÉTODO TEÓRICO DESARROLLADO

Aleación	$\beta$ (K/min)	$E$ (cal/mol)	$\langle E \rangle$ (cal/mol)	$n$	$\langle n \rangle$	$q$ (1/K s)	$\langle q \rangle$ (1/K s)
M1	2	61225	60696	2.51	2.80	1.32 · 10 <sup>17</sup>	0.86 · 10 <sup>17</sup>
	4	60977		2.65		1.03 · 10 <sup>17</sup>	
	8	60704		2.78		0.81 · 10 <sup>17</sup>	
	16	60426		2.94		0.64 · 10 <sup>17</sup>	
	32	60147	3.12	0.52 · 10 <sup>17</sup>			
M2	4	39186	38580	1.17	1.10	3.39 · 10 <sup>7</sup>	2.58 · 10 <sup>7</sup>
	8	38827		0.93		3.27 · 10 <sup>7</sup>	
	16	38452		1.08		2.14 · 10 <sup>7</sup>	
	32	37856		1.22		1.51 · 10 <sup>7</sup>	
M3	2	44881	44318	1.28	1.66	4.12 · 10 <sup>10</sup>	3.10 · 10 <sup>10</sup>
	4	44727		1.82		4.28 · 10 <sup>10</sup>	
	8	44430		1.89		2.96 · 10 <sup>10</sup>	
	16	44122		1.82		2.40 · 10 <sup>10</sup>	
	32	43431	1.47	1.75 · 10 <sup>10</sup>			

metros cinéticos de las tres aleaciones consideradas mas representativas del conjunto estudiado, cuyos datos bibliográficos se dan en la Tabla I. Utilizando las expresiones teóricas, deducidas anteriormente para los parámetros cinéticos, se han calculado los valores de los mismos, que figuran en la Tabla II, correspondientes a cada aleación y para las diferentes velocidades de calentamiento. Puede observarse que los valores teóricos están en buen acuerdo con los datos de la literatura, con-

firmando el hecho de que el método desarrollado es adecuado para describir la cinética de cristalización de las aleaciones vítreas.

#### 4. CONCLUSIONES

El método teórico descrito permite integrar la ecuación de evolución temporal de la fracción cristalizada en condiciones no isoterms. Este procedimiento considera que la frecuencia de nucleación y la velocidad de crecimiento cristalino tienen una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius y, por consiguiente, la constante de velocidad de reacción tiene esta misma dependencia. Utilizando estas consideraciones se ha obtenido una expresión general de la fracción cristalizada para todo valor del parámetro relacionado con la dimensionalidad del cristal. La citada expresión permite evaluar la fracción transformada en reacciones de cristalización no isoterms con mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino muy diferentes. Este hecho es muy útil, cuando se analizan los parámetros cinéticos en reacciones de cristalización de aleaciones estudiadas utilizando calorimetría de barrido diferencial, con técnicas de calentamiento continuo.

Los parámetros cinéticos,  $E$ ,  $n$  y  $q$ , se han obtenido teniendo en cuenta las consideraciones siguientes: la condición de máxima velocidad de cristalización, la mencionada velocidad máxima y la fracción cristalizada correspondiente a la máxima velocidad de cristalización. Mediante el método desarrollado se calculan los parámetros cinéticos en un conjunto de exotermas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento y los valores medios correspondientes pueden tomarse como los valores más probables de los parámetros antes mencionados.

Finalmente, el método teórico descrito se ha aplicado a un conjunto de aleaciones vítreas, cuyos datos experimentales se han tomado de la literatura. Los resultados teóricos obtenidos para los parámetros cinéticos están en muy buen acuerdo con los valores correspondientes dados en la bibliografía, confirmando la rigurosidad del método desarrollado. ♦

#### BIBLIOGRAFIA

- D.W. Henderson, «Thermal Analysis of Non-Isothermal Crystallization Kinetics in Glass Forming Liquids». *J. Non-Cryst. Solids* **30** 301-315 (1979).
- G.S. Meiling and D.R. Uhlmann, «Crystallization and Melting Kinetics of Sodium Disilicate». *Phys. Chem. Glasses* **8** 62-68 (1967).
- P.J. Vergano, D.R. Uhlmann, «Crystallization Kinetics of Germanium Dioxide: Effect of Stoichiometry on Kinetics». *Phys. Chem. Glasses* **11** 30-38 (1970).
- J. Vázquez, R.A. Ligeró, P. Villares and R. Jiménez-Garay, «On the Crystallization Kinetics of Glassy Alloys in the Cu-As-Se System». *Thermochim. Acta* **157** 181-191 (1990).
- R.A. Ligeró, M. Casas-Ruiz, J. Vázquez and R. Jiménez-Garay, «Crystallization Processes and Glass-Forming Ability of a Set of Glassy Alloys in the As-Se-Te System». *Phys. Chem. Glasses* **34** [1] 12-17 (1993).
- C. Wagner, J. Vázquez, P. Villares and R. Jiménez-Garay, «A Study of Crystallization Kinetics in Semiconducting Glassy Alloy Cu<sub>0,10</sub>As<sub>0,45</sub>Te<sub>0,45</sub>». *Mater. Chem. Phys.* **38** 74-80 (1994).
- M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. II». *J. Chem. Phys.* **8** 212-224 (1940).
- M. Avrami, «Granulation, Phase Change, and Microstructure». *J. Chem. Phys.* **9** 177-184 (1941).
- C. Wagner, P. Villares, J. Vázquez and R. Jiménez-Garay, «Some Methods for Kinetic Studies of Non-Isothermal Crystallization in Sn<sub>0,08</sub>As<sub>0,26</sub>Se<sub>0,66</sub> Alloy». *Mater. Lett.* **15** 370-375 (1993).
- J. Vázquez, C. Wagner, P. Villares, and R. Jiménez-Garay, «Kinetic Study of Non-Isothermal Crystallization in Sb<sub>0,18</sub>As<sub>0,34</sub>Se<sub>0,48</sub> Glassy Alloy». *J. Alloy Compd.* **244** 99-106 (1996).